

Express mail No. EV326567882US
Inventors: Yuji AKIMOTO et al
Title: Method of Manufacturing
Metal Powder

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 1 0 日
Date of Application:

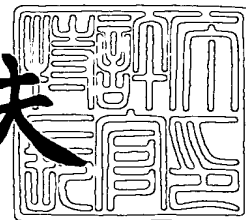
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 6 4 7 5 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 6 4 7 5 0]

出 願 人 昭栄化学工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 8 8 0 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 SC0205

【提出日】 平成14年 9月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B22F 9/20
B22F 9/30
H01B 1/02

【発明の名称】 金属粉末の製造方法

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜 5 番 3 昭栄化学工業株式会社
社鳥栖事業所内

【氏名】 秋本 裕二

【発明者】

【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜 5 番 3 昭栄化学工業株式会社
社鳥栖事業所内

【氏名】 小野 信一

【発明者】

【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜 5 番 3 昭栄化学工業株式会社
社鳥栖事業所内

【氏名】 永島 和郎

【発明者】

【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜 5 番 3 昭栄化学工業株式会社
社鳥栖事業所内

【氏名】 前川 雅之

【発明者】

【住所又は居所】 佐賀県鳥栖市藤木町字若桜 5 番 3 昭栄化学工業株式会社
社鳥栖事業所内

【氏名】 家田 秀康

【特許出願人】**【識別番号】** 000186762**【氏名又は名称】** 昭栄化学工業株式会社**【代理人】****【識別番号】** 100070600**【弁理士】****【氏名又は名称】** 横倉 康男**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 068402**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9601650**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属粉末の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱分解性の金属化合物粉末の 1 種または 2 種以上からなる原料粉末を、キャリアガスと共に、キャリアガスの単位時間あたりの流量を V (l/min)、ノズルの開口部の断面積を S (cm²) としたとき、 $V/S > 600$ の条件でノズルを通して反応容器中に噴出させ、該原料粉末を 10 g/l 以下の濃度で気相中に分散させた状態で、その分解温度より高く、かつ該金属の融点を T_m °C としたとき ($T_m - 200$) °C 以上の温度で加熱することにより金属粉末を生成させることを特徴とする、高結晶性金属粉末の製造方法。

【請求項 2】 原料粉末を、ノズルを通して反応容器中に噴出させる前に、分散機を用いてキャリアガス中に混合、分散させることを特徴とする、請求項 1 に記載の高結晶性金属粉末の製造方法。

【請求項 3】 原料粉末が、予め粒度調整されたものである、請求項 1 または 2 に記載の高結晶性金属粉末の製造方法。

【請求項 4】 金属化合物粉末が、2 種以上の金属元素を含む、金属化合物の均質な混合粉末または複合粉末であり、金属粉末が合金粉末である、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の高結晶性金属粉末の製造方法。

【請求項 5】 合金粉末を構成する 2 種以上の金属元素を個々の粒子中に一定の組成比で含む原料粉末を製造する工程、該原料粉末を捕集する工程、捕集された該原料粉末をキャリアガスに分散させる工程、該原料粉末を分散させたキャリアガスを、キャリアガスの単位時間あたりの流量を V (l/min)、ノズルの開口部の断面積を S (cm²) としたとき、 $V/S > 600$ の条件でノズルを通して反応容器中に噴出させる工程、該原料粉末を反応容器中で 10 g/l 以下の濃度で気相中に分散させた状態で、その分解温度より高く、かつ生成する合金の融点を T_m °C としたとき ($T_m - 200$) °C 以上の温度で加熱することにより合金粉末を生成させることを特徴とする、高結晶性金属粉末の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の方法で製造された高結晶性金属粉末。

【請求項 7】 請求項 6 に記載の高結晶性金属粉末を含む導体ペースト。

【請求項 8】 請求項 7 に記載の導体ペーストを用いて導体層を形成したことを特徴とするセラミック積層電子部品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エレクトロニクス用に適した金属粉末の製造方法に関し、特に導体ペースト用の導電性粉末として有用な、微細でかつ粒度の揃った、結晶性の高い金属粉末の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

エレクトロニクス回路形成用導体ペーストに使用される導電性金属粉末としては、不純物が少ないこと、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下のものから $10\mu\text{m}$ 程度までの微細な粉末であること、粒子形状および粒径が揃っており、凝集のない単分散粒子であることなどが望まれる。またペースト中での分散性が良いことや、不均一な焼結を起こさないよう結晶性が良好であることも要求される。特に積層コンデンサ、積層インダクタ等の積層セラミック電子部品において、内部導体や外部導体の形成に用いられる場合は、デラミネーション、クラック等の構造欠陥を防止しかつ導体を薄膜化するために、より微細で粒径、形状の揃ったサブミクロン粒子であることと共に、焼成中に酸化還元による膨張収縮が起こりにくく、かつ焼結開始温度が高い、球状で活性の低い高結晶性または単結晶の金属粉末が要求されている。

【0003】

即ち、積層セラミック電子部品は、一般に誘電体、磁性体等の未焼成セラミックグリーンシートと、パラジウム、銀-パラジウム等の貴金属やニッケル、銅等の卑金属の粉末を導電成分とする内部導体ペースト層とを交互に複数層積層し、この積層体を高温で同時焼成することにより製造されるが、内部導体に酸化しやすい卑金属を用いた場合、種々の問題がある。例えば内部導体ペーストの導電成分としてニッケル粉末を用いた場合、積層体は、通常 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で行

われる脱バインダ工程までは酸化性雰囲気中で加熱して、ペースト中およびセラミックグリーンシート中の有機ビヒクルを完全に燃焼除去する。このときニッケル粉末は若干酸化される。その後不活性雰囲気中または還元性雰囲気中で焼成し、必要により還元処理を行うが、脱バインダ時に酸化したニッケル粉末を完全に還元することは難しく、抵抗値の上昇など電気特性の低下につながる。またこの酸化還元に伴って電極の体積の膨張収縮が起こるが、この体積変化がセラミック層の焼結収縮挙動と一致しないことにより、デラミネーションやクラック等の構造欠陥を引き起こし易い。またニッケル粉末は非酸化性雰囲気中では焼結が早く、過焼結によって内部導体が不連続膜となって抵抗値の上昇や断線を起こしたり、導体厚みが厚くなってしまう問題があり、近年の部品の高積層化に伴う内部導体層の薄膜化の要求に対応することが困難である。このような酸化や過焼結は、ニッケルペーストを用いて外部導体を同時焼成によって形成する場合にも同様に問題となる。従って少なくとも脱バインダ時に酸化しにくく、かつ焼結開始温度の高い高結晶性ニッケル粉末が望まれる。

【0004】

一方貴金属であるパラジウムは、焼成中比較的低温で酸化し、更に高温に加熱されると還元される性質があり、このため電極層とセラミック層との焼結収縮挙動の不一致による構造欠陥を引き起こす。従ってパラジウムやパラジウム合金の場合も酸化しにくいことが望まれるが、耐酸化性の点では球状の高結晶性粉末、特に単結晶粉末は非常に優れたものである。

【0005】

従来このような結晶性の高い金属粉末を製造する方法として、噴霧熱分解法や気相法が知られている。

噴霧熱分解法は、金属化合物を含む溶液または懸濁液を微細な液滴にし、その液滴を望ましくは該金属の融点近傍またはそれ以上の高温で加熱して熱分解することにより、金属または合金の粉末を析出させる方法である。この方法によれば、高結晶性または単結晶で、高純度、高密度かつ高分散性の金属粉末や合金粉末が容易に得られる。しかしこの方法は、溶媒または分散媒として水や、アルコール、アセトン、エーテル等の有機溶媒を大量に使用するため、熱分解時のエネル

ギーロスが大きく、コストが高くなる問題がある。即ちこのプロセスにおいては、加熱により溶媒の蒸発と同時に金属化合物の熱分解が行われるか、または溶媒の蒸発後、金属化合物の熱分解が行われるのであるが、いずれにおいても溶媒を蒸発させるのに多大なエネルギーを要する。また液滴の合一や分裂により生成する粉末の粒度分布が大きくなるため、噴霧速度、キャリアガス中での液滴濃度、反応器中の滞留時間等、反応条件の設定が難しく、生産性も悪い。またニッケル、鉄、コバルト、銅などの卑金属粉末の場合、溶媒として水を使用すると、水の分解により発生する酸化性ガスのために高温で酸化されやすく、結晶性の良好な粉末が得られにくい。

【0006】

一方、金属化合物の蒸気を高温で還元性ガスにより還元する気相法では、得られる金属微粉末は凝集しやすく、しかも粒子径の制御が困難である。また蒸気圧の異なる金属の合金を、正確にコントロールされた組成で作ることは不可能である。

また、原料に固体粉末を用い、気相中に分散させた状態で、高温で熱分解を行うことにより、高結晶性の金属粉末を製造する本発明者等の発明に係る方法がある（特許文献1参照。）。即ち熱分解性の金属化合物粉末をキャリアガスを用いて反応容器に供給し、該金属化合物粉末を10 g/l以下の濃度で気相中に分散させた状態で、その分解温度より高く、かつ該金属の融点より200℃低い温度又はそれより高い温度で加熱することによって、高結晶性金属粉末を得る。

【0007】

この方法では、出発原料が固体の金属化合物粉末であることにより、液滴を用いる場合と比較して、溶媒の蒸発によるエネルギーロスがない。また合一や分裂が起こりにくく、比較的高濃度で気相中に分散させることができるため、高効率で、高結晶性で耐酸化性の優れた、球状単分散金属粉末を製造できる。また溶媒からの酸化性ガスの発生がないため、低酸素分圧下で合成する必要がある、易酸化性の卑金属粉末の製造にも適している。しかも原料粉末の粒度および分散条件をコントロールすることにより、任意の平均粒径の、粒度の揃った金属粉末を得ることができる。また、原料を溶液化または懸濁液化する必要がないため、出発

原料の選択範囲が広く、従って多種類の金属粉末の製造が可能であるほか、2種以上の金属の化合物を混合して、または複合化して用いることにより、任意の組成の合金粉末を容易に製造することもできる利点もある。

【0008】

【特許文献1】

特開 2002-20809 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、前記特許文献1記載の方法に基づき、更に粒度の揃った、微細な高結晶性金属粉末を、より安定的に、再現性良く製造しうる条件を見出すべく研究を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。

即ち本発明の目的は、極めて粒度分布の狭い、高結晶性の単分散金属粉末を得る方法を提供することにある。本発明の他の目的は、特に厚膜ペースト、例えばセラミック積層電子部品を製造するための導体ペーストに用いるのに適した、高純度、高密度、高分散性で、極めて均一な粒径を有する、微細な球状の高結晶性金属粉末を、ローコストかつ簡単な工程で製造することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、熱分解性の金属化合物粉末の1種または2種以上からなる原料粉末を、キャリアガスと共に、キャリアガスの単位時間あたりの流量を V (l/min)、ノズルの開口部の断面積を S (cm²)としたとき、 $V/S > 600$ の条件でノズルを通して反応容器中に噴出させ、該原料粉末を10 g/l以下の濃度で気相中に分散させた状態で、その分解温度より高く、かつ該金属の融点を T_m ℃としたとき ($T_m - 200$)℃以上の温度で加熱することにより金属粉末を生成させることを特徴とする、高結晶性金属粉末の製造方法を要旨とするものである。

【0011】

また本発明は、原料粉末を、ノズルを通して反応容器中に噴出させる前に、分散機を用いてキャリアガス中に混合、分散させることを特徴とする前記高結晶性金属粉末の製造方法を要旨とするものである。更に、原料粉末が、予め粒度調整

されたものである前記高結晶性金属粉末の製造方法、また、金属化合物粉末が、2種以上の金属元素を含む、金属化合物の均質な混合粉末または複合粉末であり、金属粉末が合金粉末である前記高結晶性金属粉末の製造方法を要旨とするものである。

【0012】

また本発明は、合金粉末を構成する2種以上の金属元素を個々の粒子中に一定の組成比で含む原料粉末を製造する工程、該原料粉末を捕集する工程、捕集された該原料粉末をキャリアガスに分散させる工程、該原料粉末を分散させたキャリアガスを、キャリアガスの単位時間あたりの流量を $V(l/min)$ 、ノズルの開口部の断面積を $S(cm^2)$ としたとき、 $V/S > 600$ の条件でノズルを通して反応容器中に噴出させる工程、該原料粉末を反応容器中で $10g/l$ 以下の濃度で気相中に分散させた状態で、その分解温度より高く、かつ生成する合金の融点を $T_m(°C)$ としたとき $(T_m - 200)°C$ 以上の温度で加熱することにより合金粉末を生成させることを特徴とする、高結晶性金属粉末の製造方法を要旨とするものである。

【0013】

更に本発明は、上記の方法で製造された高結晶性金属粉末、および該高結晶性金属粉末を含む導体ペースト、並びに該導体ペーストを用いて導体層を形成したことを特徴とするセラミック積層電子部品を要旨とするものである。

【0014】

【発明の実施の形態】

本方法で製造される金属粉末は特に限定されるものではないが、特に例えば銅、ニッケル、コバルト、鉄等の卑金属粉末や銀、パラジウム、金、白金等の貴金属粉末の製造に好適である。原料の金属化合物粉末の組合せにより、複数の金属の混合粉末や合金粉末を製造することもできる。本発明の「金属粉末」は、このような混合粉末、合金粉末も含むものである。

【0015】

金属粉末の原料となる熱分解性の金属化合物としては、水酸化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、オキシ硝酸塩、オキシ硫酸塩、ハロゲン化物、酸化物、アンモニウム錯体等の無機化合物や、カルボン酸塩、樹脂酸塩、スルホン酸塩、アセチル

アセトナート、金属の1価または多価アルコラート、アミド化合物、イミド化合物、尿素化合物等の有機化合物の1種または2種以上が使用される。ことに水酸化物、炭酸塩、酸化物、カルボン酸塩、樹脂酸塩、アセチルアセトナート、アルコラートなどは、熱分解後有害な副生成物を生成しないので好ましい。

【0016】

合金粉末や混合粉末を製造する場合は、2種以上の金属成分を含む原料粉末を用いる。この場合、成分金属それぞれの化合物粉末を所定の組成比で均一に混合して供給してもよいが、個々の粒子が組成的に均質な合金粒子からなる粉末を得るためには、原料粉末の1粒子中に複数の金属成分が一定の組成比で含まれるよう予め複合化させた複合粉末を用いることが望ましい。複合化の方法としては、予め原料となる金属化合物粉末を混合し、組成的に均一になるまで熱処理した後粉砕する固相反応法や、ゾルゲル法、共沈法、均一沈殿法、錯体重合法など、公知の方法が使用される。この他、複塩粉末、錯塩粉末、複核錯体粉末、複合アルコキシド粉末、金属複酸化物粉末などを用いてもよい。上記の方法で調製された原料粉末は、一旦捕集された後、キャリアガスと混合される。

【0017】

キャリアガスとしては、貴金属の場合は特に制限はなく、空気、酸素、水蒸気などの酸化性ガスや、窒素、アルゴンなどの不活性ガス、これらの混合ガスなどが使用される。酸化しやすいニッケル、銅等の卑金属の場合は不活性ガスを用いるが、熱分解時の雰囲気をも弱還元性として酸化防止効果を高めるために水素、一酸化炭素、メタン、アンモニアガスなどの還元性ガスや、加熱時に分解して還元性雰囲気を作り出すようなアルコール類、カルボン酸類などの有機化合物を混合してもよい。また、熱分解時に一酸化炭素やメタン等を生成して還元性雰囲気を作り出すことのできる金属化合物を原料として用いれば、外部から反応系に還元性ガスを供給することなく、還元性雰囲気とすることも可能であり、加熱時に厳密な雰囲気調整を行なう必要がない。

【0018】

本発明の方法では、固体の原料粉末を、キャリアガスと共にノズルを通して反応容器中に特定の線速度で噴出させ、原料粒子および生成粒子が互いに衝突を起

こさないよう、気相中に低い濃度で、かつ高度に分散させた状態で加熱処理を行なうことが重要である。

気相中に高度に分散させるためには、キャリアガスの単位時間あたりの流量を V (l/min)、ノズルの開口部の断面積を S (cm²) としたとき、 $V/S > 600$ となるような条件で、ノズルを通して原料粉末を高速で反応容器中に噴出させる。このような条件の下では、反応容器内での急激な気体の膨張により、原料粉末が再凝集することなく、気相中に極めて良好に分散させることができる。このため、極めて粒度分布の狭い微細な金属粉末が生成すると考えられる。なおノズルには特に制限はなく、断面が円形、多角形またはスリット状のもの、先端が絞られているもの、途中まで絞られており開口部で広がっているものなど、いかなる形状のものを使用してもよい。また気相中での濃度は、10g/l 以下でなくてはならない。これより濃度が高いと、粉末同士の衝突、焼結により、粒度の揃った金属粉末は得られない。分散濃度は10g/l 以下であれば特に制限はなく、用いる分散装置や加熱装置に応じて適宜決定する。しかしあまり低濃度になると生産効率が悪くなるので、好ましくは0.01g/l 以上とする。

【0019】

個々の原料粉末粒子を更に確実に分散した状態で反応容器中に供給するためには、原料粉末を、ノズルを通して反応容器中に噴出させる前に、分散機を用いてキャリアガス中に混合、分散させることが好ましい。分散機としては、エジェクタ型、ベンチュリ型、オリフィス型等、公知の気流式分散機や、公知の気流式粉碎機が使用される。

【0020】

本方法では、気相中に高度に分散させた状態で加熱するため、原料粉末1粒子あたりほぼ1粒子の金属粒子または合金粒子が生成すると考えられる。このため生成する金属粉末の粒度は、原料粉末の種類によってその比率は異なってくるが、原料粉末の粒度にはほぼ比例する。従ってより均一な粒径の金属粉末を得るためには、粒度の揃った原料粉末を用いる。原料粉末の粒度分布が広い場合は、粉碎機や分級機で粉碎、解砕または分級を行なうことにより、予め粒度調整をしておくことが望ましい。粉碎機としては、気流式粉碎機、湿式粉碎機、乾式粉碎機等

いずれを用いてもよい。粒度の調整は、原料粉末をキャリアガスに分散させる前に行ってもよいが、気流式粉碎機等を用いることにより、キャリアガスに分散させた後に、あるいは分散と同時に行うこともできる。

【0021】

低濃度の分散状態を保ったままで加熱処理を行うためには、例えば外側から加熱された管状の反応容器を用い、一方の開口部から原料粉末をノズルを通してキャリアガスと共に一定の流速で噴出させて反応容器内を通過させ、熱分解されて生成した金属粉末を他方の開口部から回収する。反応容器内での粉末とキャリアガスの混合物の通過時間は、粉末が所定の温度に十分に加熱されるように、用いる装置に応じて設定されるが、通常は0.3～30秒程度である。加熱は電気炉やガス炉等で反応容器の外側から行うほか、燃料ガスを反応容器に供給しその燃焼炎を用いてもよい。

【0022】

本発明では、原料粉末を気相中に低濃度で、かつノズルからの高速気流によって高度に分散させた状態で加熱するので、高温でも、融着、焼結により粒子同士が凝集することなく分散状態を保つことができ、熱分解と同時に1粒子内で固相反応が起こると推定される。限られた領域内での固相反応であるため、短時間で結晶成長が促進され、高結晶性で内部欠陥が少なく、しかも凝集のない一次粒子からなる高分散性の金属粉末が得られるものと考えられる。

【0023】

また、従来の噴霧熱分解法では、原料の液滴中の溶媒の分量が多く、かつ溶媒の蒸発が液滴の表面から起こるため、加熱温度が低いと中空になったり割れたりし易い。従って短時間で、球状の緻密な高結晶性粉末を得るためには、融点より高い温度で加熱して一旦溶融させる必要があった。しかしこの場合、溶融状態から冷却されるときに、結晶の歪みが残りやすくなる問題がある。これに対して、本発明の反応は、前述のように全て固相で進行するため、融点より低い温度でも緻密な中実の金属粉末になり易い。このため金属が溶融しない温度で、歪みのない、より結晶性の高い金属粉末を得ることが可能になる。

【0024】

目的とする金属または合金の融点を T_m ℃としたとき、加熱温度が $(T_m - 200)$ ℃より低いと、球状の高結晶性金属粉末が得られない。特に、表面が平滑な真球状の単結晶金属粉末を得るには、加熱処理を目的とする金属または合金の融点近傍またはそれ以上の高温で行うことが望ましい。

なお、熱分解の際、あるいは熱分解後に該金属が酸化物や窒化物、炭化物等を生成する場合には、これらが分解する条件で加熱を行う必要がある。

【0025】

本発明の方法で得られる金属粉末は、粒度の揃った、凝集のない、微細な球状の一次粒子である。また結晶性が良好で粒子内部に欠陥が少なく、粒界をほとんど含まない。このため微粉末であるにもかかわらず活性が低い。特にニッケル、鉄、コバルト、銅等の卑金属やパラジウムなどの易酸化性金属でも酸化しにくく、空气中で安定に保存できるほか、高温まで耐酸化性を保持する。従って積層コンデンサなどのセラミック積層電子部品の内部導体や外部導体を形成するための導体ペーストに使用した場合、導電性金属の酸化による抵抗値の上昇や、焼成中の酸化還元に起因するデラミネーション、クラック等の構造欠陥の発生がなく、特性の優れた部品を製造することができる。

【0026】

【実施例】

次に、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。

実施例 1

酢酸ニッケル四水和物の粉末を気流式粉碎機により粉碎し、平均粒径約 $1\ \mu\text{m}$ 、最大粒径約 $3\ \mu\text{m}$ の原料粉末を調製した。この粉末を、キャリアガスとして流量 $200\ \text{l/min}$ の窒素ガスを随伴させ、 $5\ \text{Kg/hr}$ の供給速度で、開口部の断面積 $0.13\ \text{cm}^2$ のノズルを通して、電気炉で 1550°C に加熱された反応管中に噴出させ、この分散濃度を保ったままで反応管を通過させて、加熱を行った。反応管内における気相中の原料粉末分散濃度は $0.4\ \text{g/l}$ であり、また $V/S = 1500$ である。生成した粉末をバグフィルターで捕集した。

得られた粉末を X 線回折計 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) および走査型電子顕微鏡 (SEM) 等で分析したところ、金属ニッケルのほぼ単結晶の粉末

であることが確認された。SEMによる観察では、粒子の形状は真球形であり、大きさは $0.3\mu\text{m}$ 程度で、粒子間の凝集は見られなかった。レーザー式の粒度分布計で測定した重量基準の分散粒子径は、50%径(D50)で $0.51\mu\text{m}$ 、99.9%径(D99.9)で $1.1\mu\text{m}$ となり、その比(D99.9/D50)は2.2であった。得られた粉末の特性を表1に示す。

実施例 2～7

原料粉末の供給速度を変化させ、気相中の原料粉末分散濃度、ノズルの開口部の断面積、電気炉の温度を表1のとおりとする以外は、実施例1と同様にして、ニッケル粉末を製造した。得られた粉末の特性を表1に示す。いずれの場合も、 $D99.9/D50=2.2\sim 2.4$ となり、粒度分布が極めて狭いものであった。

実施例 8

実施例1と同じ原料粉末を、エジェクタ型分散機を用いて窒素ガス中に分散させた。得られた固-気混合物を、流量 200 l/min で、開口部の断面積 0.13cm^2 のノズルを通して、電気炉で 1550°C に加熱された反応管中に噴出させ、反応管を通過させて加熱を行った。粉末の供給速度および反応管内における気相中の原料粉末分散濃度は、実施例1と同じとした。得られた粉末の特性を表1に示す。分散機の使用によって、実施例1よりも微細で粒度の揃った粉末が得られた。

比較例 1

ノズルの開口部の断面積を 0.50cm^2 とする以外は実施例1と同様にして、ニッケル粉末を製造した。 $V/S=400$ である。得られた粉末の特性を表1に示す。得られた粉末は、ほぼ単結晶の真球状粒子からなるものであったが、SEM観察による大きさは $0.5\mu\text{m}$ 程度、分散粒径はD50で $0.74\mu\text{m}$ 、 $D99.9/D50=5.3$ となり、実施例に比べて粗く、粒度分布の広い粉末であった。

比較例 2

原料粉末の供給速度を 150kg/hr とする以外は実施例1と同様にした。反応管内での気相中の粉末濃度は 12.0g/l である。得られた粉末のSEM観察によると、 $10\sim 20\mu\text{m}$ 程度の不定形粒子を含む、粒度分布の広いものとなっており、分散粒径はD50で $2.1\mu\text{m}$ 、 $D99.9/D50=6.2$ となった。粉末の特性を表1に示す。

【0027】

【表1】

	原料粉末	原料粉末の 気相中濃度 (g/l)	ノズル開口 部の 断面積 S (cm ²)	V/S	加熱温度 (°C)	生成粉末の特性					
						組成	結晶性	形状	D50 (μm)	D99.9 (μm)	D99.9/D50
実施例1	酢酸ニッケル 四水和物粉末	0.4	0.13	1500	1550	Ni	単結晶	真球状	0.51	1.1	2.2
実施例2	"	0.4	0.30	670	1550	Ni	単結晶	真球状	0.57	1.3	2.3
実施例3	"	0.4	0.03	6700	1550	Ni	単結晶	真球状	0.46	1.0	2.2
実施例4	"	0.1	0.03	6700	1550	Ni	単結晶	真球状	0.43	1.0	2.3
実施例5	"	5.0	0.13	1500	1550	Ni	単結晶	真球状	0.67	1.6	2.4
実施例6	"	0.4	0.13	1500	1400	Ni	高結晶性	球状	0.54	1.3	2.4
実施例7	"	0.4	0.13	1500	1650	Ni	単結晶	真球状	0.50	1.1	2.2
実施例8	"	0.4	0.13	1500	1550	Ni	単結晶	真球状	0.46	0.95	2.1
比較例1	"	0.4	0.50	400	1550	Ni	単結晶	真球状	0.74	3.9	5.3
比較例2	"	12.0	0.13	1500	1550	Ni	微結晶	真球状 +不定形	2.1	13.0	6.2
実施例9	酸化ニッケル -水酸化銅複 合粉末	0.4	0.13	1500	1600	Ni-Cu合金	単結晶	真球状	0.85	2.1	2.5
実施例10	銀-パラジウ ム複合炭酸塩 粉末	0.4	0.13	1500	1400	Ag-Pd合金	単結晶	真球状	0.92	2.2	2.4

表1

【0028】

実施例9

サブミクロンの微細な結晶粒が凝集した酸化ニッケル粉末を、気流式粉碎機によって粉碎し、この粉末を硝酸銅水溶液中に分散させ、攪拌しながら水酸化ナト

リウム水溶液を滴下して、酸化ニッケル粉末と水酸化銅が複合化した粉末を調製した。組成はNi：Cu＝7：3となるように配合した。この複合粉末を、濾別し、十分に水洗し、乾燥した後、気流式粉碎機で解砕して原料粉末とした。この粉末の平均粒径は約1 μ mであった。キャリアガスとして水素を4%含んだ窒素ガスを用い、電気炉温度を1500℃とする以外は実施例1と同様の方法で粉末を製造した。得られた粉末をXRD、TEMおよびSEM等で分析したところ、ほぼ単結晶で真球状のニッケル-銅合金粉末であることが確認された。得られた粉末の特性を表1に示す。

実施例10

金属成分の重量比でAg：Pd＝8：2となるように配合した、硝酸銀と硝酸パラジウムの混合水溶液を、炭酸水素ナトリウムの水溶液中に滴下して、銀とパラジウムが複合化した炭酸塩粉末を調製した。この複合炭酸塩粉末を濾別し、十分に水洗し、乾燥した後、気流式粉碎機で解砕して原料粉末とした。原料粉末の平均粒径は約1 μ mであった。キャリアガスとして空気を用い、また電気炉の温度を1400℃とする以外は実施例1と同様の方法で粉末を製造した。得られた粉末をXRD、TEMおよびSEM等で分析したところ、ほぼ単結晶で真球状の銀-パラジウム合金粉末であることが確認された。特性を表1に示す。

【0029】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、原料に固体の金属化合物粉末を用い、キャリアガスと共にノズルから高速で噴出させ、低濃度かつ高度に分散させた状態で加熱処理を行なうことにより、極めて粒度分布の狭い、単分散粒子からなる、高分散性、高純度の球状高結晶性金属粉末を、ローコスト、高効率で容易に製造することができる。得られる金属粉末は活性が低く耐酸化性が良好であり、このためセラミック積層電子部品の電極を形成するための導体ペーストに使用した場合、クラック等の構造欠陥のない、信頼性の高い部品を製造することができる。

【0030】

また、原料粉末の粒度および分散条件をコントロールすることにより、粒度の調整が容易にでき、0.1 μ m以下のものから20 μ m程度までの、任意の平均粒径を

有する金属粉末を得ることができる。また出発原料の選択範囲が広く、従って多種類の金属粉末の製造が可能である。更に、原料粉末として個々の粒子中に 2 種以上の金属元素を一定の組成比で含む原料粉末を用いることにより、均質な組成を有する高結晶性合金粉末も容易に得られる。従って本発明の方法は、厚膜ペースト用に適した、種々の金属粉末を製造するのに極めて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高純度、高密度、高分散性で極めて均一な粒径を有する高結晶性の微細な球状の金属粉末をローコストかつ簡単な工程で製造する方法を提供する。

【解決手段】 熱分解性の金属化合物粉末を、キャリアガスと共にキャリアガスの単位時間当りの流量を $V(\text{l/min})$ 、ノズルの開口部の断面積を $S(\text{cm}^2)$ としたとき、 $V/S > 600$ の条件でノズルを通して反応容器中に噴出させ、該金属粉末を 10 g/l 以下の濃度で気相中に分散させた状態で、その分解温度より高く、かつ該金属の融点を T_m としたとき、 $(T_m - 200)^\circ\text{C}$ 以上の温度で加熱して金属粉末を生成させる方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 6 4 7 5 0

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 6 7 6 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

氏 名

昭栄化学工業株式会社